

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 9 C 47/76		B 2 9 C 47/76	4 F 0 7 1
47/40		47/40	4 F 2 0 7
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
			A
20/00		20/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L （全 6 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11－114055	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22)出願日	平成11年 4 月21日(1999. 4. 21)	(72)発明者	大久保 光夫 京都市南区上鳥羽上調子町 2－2 積水化学工業株式会社内
		(72)発明者	松本 晃治 京都市南区上鳥羽上調子町 2－2 積水化学工業株式会社内
		(72)発明者	川端 康史 京都市南区上鳥羽上調子町 2－2 積水化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に木質系の、充填材を高充填が可能な、熱可塑性樹脂押出成形体を、モノマー臭を殆ど残さずに製造可能な、熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂、特に木質系の、充填材、 α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマー及び重合開始剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、押出方向の中央部分に脱気孔を有するベント式押出機によって押出成形することを特徴とする熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂、充填材、 α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマー及び重合開始剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、押出方向の中央部分に脱気孔を有するベント式押出機によって押出成形することを特徴とする熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法。

【請求項2】 充填材が木質系充填材であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂の押出成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充填材の高充填が可能な、熱可塑性樹脂押出成形体を、モノマー臭を殆ど残さずに製造可能な、熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えば、熱可塑性材料に木粉等の木質系充填材を混入した組成物を押出し成形して、所望の外観・特性を付与した押出成形体を製造することが行われている。この場合、木粉等の充填材の混入量を増やすと成形そのものが困難であるか、表面性状が劣悪な物性の低い成形体しか得られないという問題点があった（特開昭52-134682号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は、熱可塑性樹脂に充填材が相当程度充填され、かつ表面性状が良好な成形体を得るべく研究を進め、熱可塑性樹脂と α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマーを含む組成物を用いると、前記モノマーの可塑剤的作用等により、所定の押出成形体を得られることを見出した。しかし、かかる方法では、押出成形体にモノマー臭が残るといった問題があった。本発明は、上記従来の充填材含有押出成形体の問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、充填材の高充填が可能な、熱可塑性樹脂押出成形体を、モノマー臭を殆ど残さずに製造可能な、熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の本発明は、熱可塑性樹脂、充填材、 α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマー及び重合開始剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、押出方向の中央部分に脱気孔を有するベント式押出機によって押出成形する熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法である。又、請求項2記載の本発明は、充填材が木質系充填材である請求項1記載の熱可塑性樹脂の押出成形体の製造方法である。

【0005】（熱可塑性樹脂）本発明において使用可能な熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、フッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイ

ド、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリフェニレンオキシド、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の広く市販されている樹脂が挙げられる。

【0006】本発明においては、押出成形する際に可塑剤として作用する α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマーを必須の成分とするので、かかるモノマーとの親和性が高い樹脂が好ましく、具体的には、アクリル系樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が好ましく用いられる。アクリル系樹脂としては、単一の熱可塑性アクリル系樹脂もしくは熱可塑性メタクリル系樹脂を用いてもよく、複数種の熱可塑性（メタ）アクリル系樹脂を併用してもよく、好ましくは、コストを低減し得るため、メタクリル酸メチルの単独重合体が用いられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリルは、アクリル又は/及びメタクリルを総称するものとする。

【0007】又、熱可塑性樹脂の形状は粉末状でもベレット状でも良いが、平均粒径（メジアン径）D50は160 μ m以上が好ましい。160 μ m未満では、樹脂粉末間の凝集力が大きくなり、充填材の充填量が低下することがあるからである。アクリル系樹脂の平均粒径（メジアン径）D50は、好ましくは、160～2000 μ mである。平均粒径が160 μ mより小さいと、アクリル系樹脂間の凝集力が大きくなりすぎ、押出成形時に充填材の充填量が低下することがある。2000 μ mを超えると、充填材とアクリル系樹脂粉末とを十分に混練することが難しくなり、まだら模様が生じることがある。

【0008】（充填材）本発明においては、上記充填材として特に限定されず、その具体例としては、水酸化アルミニウム、エトリンガイト、珪砂、ホウ砂、アルミナ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化マグネシウム、マイカ、フライアッシュ、ケイ酸カルシウム、雲母、二酸化モリブデン、滑石、ガラス繊維、ガラスビーズ、酸化チタン、アスベスト、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、クレイ、ドロマイト、ケイ酸カルシウム、カルシウム・アルミネート水和物、鉄粉等の金属粉、木粉等の木質系充填材が挙げられ、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0009】上記充填材のなかでも、コストが低い点で木粉が、又、アクリル系樹脂との屈折率が近いため大理石状の成形体を得られる点で水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。

【0010】充填材の平均粒径は、1～100 μ mの範囲であることが好ましい。1 μ mより小さいと、押出機内での材料粘度が上昇し、均一に混練することができないことがある。100 μ mを超えると、成形品の表面性状が低下することがある。充填材の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、50～800重量部とすることが好ましい。50重量部より少ないと、熱可塑性樹脂

の配合割合が相対的に高くなり、コストが高くつくと共に機械的特性が低下することがある。800重量部より多いと、熱可塑性樹脂との混練が不十分となり、押出成形性が低下することがある。より好ましくは70~700重量部である。また、上記充填材は、可能な場合は必要に応じて、シランカップリング剤やチタンカップリング剤などにより表面処理されたものであってもよい。

【0011】(α , β 不飽和カルボン酸系モノマー) 上記 α , β 不飽和カルボン酸系モノマーは、熱可塑性樹脂、特にアクリル系樹脂を可塑化し、無機充填材の充填割合を高くする作用、並びに加熱により高分子化し、押出成形に際して賦形された形状を維持する作用を果たす。

【0012】上記 α , β 不飽和カルボン酸系モノマーとしては、沸点が102℃以上のものであるのが好ましい。沸点が102℃未満の場合には、押出成形時に揮発し、成形品の表面に気泡を残す場合があるので、成形上の工夫を必要とする。

【0013】具体的には上記 α , β 不飽和カルボン酸としては、アクリル酸及びメタクリル酸を挙げることができる。また、 α , β 不飽和カルボン酸エステルモノマーの内、メタクリル酸エステルモノマーとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトロヒドロフルフリル、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサジオール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸2-エトキシエチルなどを例示することができる。また、アクリル酸エステルモノマーとしては、イタコン酸、アクリルアミド、アクリル酸アリル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2(5-エチル-2-ピリジル)エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2シアノエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、Nメチロールアクリルアミド、グリシジリアクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどを例示することができる。

【0014】上記 α , β 不飽和カルボン酸系モノマー

は、上述した熱可塑性樹脂100重量部に対し、通常、1~40重量部の範囲で用いられる。1重量部より少ないと、熱可塑性樹脂を十分に可塑化できず、充填材を高充填することができない場合があり、40重量部より多いと、材料粘度が低下しすぎ、気泡などを噛み込み、成形品の表面性状や物性等が低下する場合がある。

【0015】(重合開始剤) 本発明において、上記重合開始剤は、上述した α , β 不飽和カルボン酸系モノマーを加熱により重合させるために用いられ、該不飽和カルボン酸系モノマーの重合を誘発し得る限り、任意の重合開始剤を用いることができる。

【0016】具体的には、上記重合開始剤としては、ケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、ジアルキルパーオキサイド系、ジアシルパーオキサイド系、パーオキシジボネート系、パーオキシエステル系などの有機過酸化物系重合開始剤を用いることができる。より好ましくは10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤が好ましく、これが60℃未満の場合には、押出成形時に α , β 不飽和カルボン酸系モノマーが急速に高分子化して硬化し、押出成形性が低下することがある。

【0017】より具体的には、上記有機過酸化物系重合開始剤としては、例えば、メチルアセトアセテイトパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレイト、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジチメル-2,5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキ

シルバーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアセート、 t -ブチルパーオキシ- m -トルオイルベンゾエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-ハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0018】用い得る重合開始剤の10時間半減期温度を $T(^{\circ}\text{C})$ としたときに、押出機の出温度 T_0 に対し、 $T_0 - 70(^{\circ}\text{C}) < T < T_0 - 10(^{\circ}\text{C})$ の関係にあることが好ましく、それによって硬化速度が適切な大きさとされ、押出成形性の低下を防止することができる。

【0019】上記重合開始剤と α , β 不飽和カルボン酸系モノマーの組み合わせ及び配合割合については、これらの種類によっても異なるが、押出温度と同じ温度条件でのゲルタイムテスター(No. 153式 YASUDASEIKI SEISAKUSHO製)による測定においてゲル化時間が30~600秒となるように調整することが好ましい。この範囲とすることにより、良好な押出成形性及び成形品の表面性状の向上を図ることができる。

【0020】本発明においては、上記熱可塑性樹脂組成物には、熱可塑性樹脂、充填材、 α , β 不飽和カルボン酸系モノマー及び重合開始剤の他に、例えば、滑剤が含まれていてもよい。

【0021】(滑剤)滑剤としては特に限定されず、例えば、炭化水素系(流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等)、高級脂肪酸系(ステアリン酸系等)、脂肪酸アミド系(ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等)、エステル系(ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等)、アルコール系(セチルアルコール、ステアリルアルコール等)、金属石鹸系(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等)等が使用可能である。

【0022】使用する熱可塑性樹脂の樹脂種により異なるが、外部滑性を強く示すほど好ましく、この点で炭化水素系、高級脂肪酸系、金属石鹸系が好ましく用いられる。充填材を高充填した熱可塑性成形用樹脂組成物の押出成形では、冷却賦形時、金型との抵抗がより小さい方が、成形性が格段に向上するからである。滑剤の添加量は1~40重量部が好ましい。1重量部未満では添加効果が発現され難く、40重量部を越えると押出混練性の低下や成形体の物性が低下する傾向がみられる。

【0023】(熱可塑性樹脂成形体の製造方法)本発明の製造方法では、上述した各成分を配合してなる熱可塑性成形用樹脂組成物を、ベント式押出機に投入する。押出機への樹脂組成物の投入は、予め材料を軽く混合し、粉体状として投入してもよく、 α , β 不飽和カルボン酸

系モノマーを除く粉状物をホッパーから投入し、 α , β 不飽和カルボン酸系モノマーをポンプにより押出機の混練軸上に直接滴下する方法を採用してもよい。また、押出機については、ベント式であれば一軸押出機及び二軸押出機の何れをも使用可能であるが、混練性を高めるためには、二軸同方向回転型押出機が望ましい。

【0024】押出機の成形温度については、充填材の種類によっても異なるが、例えば、水酸化アルミニウムを用いる場合、140~199 $^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。140 $^{\circ}\text{C}$ より低い場合には、水酸化アルミニウムを十分に混練できず、押出成形性が低下し、199 $^{\circ}\text{C}$ より高いと、水酸化アルミニウム中の結晶水が脱離し、得られる成形体の物性や表面性状が悪化することがある。水酸化アルミニウム以外の他の充填材の場合には、通常、押出温度は100~250 $^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲とされる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係る熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法を図面を参照しながら説明する。図1は、本発明方法に用いて好適な押出装置の概略側面図であり、(1)はホッパー、(2)はシリンダー、(3)はスクリュー、(6)はヒーター、(7)は賦形金型、(8)は冷却金型である。ホッパー(1)、長さ L_1 のシリンダー(2)及びスクリュー(3)を備えた二軸同方向回転型ベント式押出機(4)の押出方向の中央部分には脱気孔(5)(ベント)が設けられている。

【0026】押出機は、モノマーを効果的に脱気しつつ成形してモノマー臭が残っていない押出成形体を得るために、押出方向の中央部分に脱気孔を有するベント式押出機を用いる必要がある。

【0027】またこの脱気孔(5)の位置は、一般に、スクリューの径(D)=44の場合では、 L (シリンダー長)/ D (スクリューの径)=42の押出機の場合、 $L/D=20\sim34$ となる位置が好ましく、 $L/D=24\sim31$ となる位置が最も好ましい。 L/D が20未満の位置であると混練が不十分のため木粉等の微細な充填材を吸い上げてしまう場合があり、 L/D が34を越える位置であると、その位置に樹脂組成物が到達する頃には硬化反応が終了しており脱気が完全にできず押出成形品にモノマー臭が残るおそれがある。尚、この場合の脱気孔(5)の位置を示すシリンダー長 L は、ホッパー(1)側から測定するものとする。

【0028】脱気圧力については、常圧(1気圧)よりも500mmHg以上、減圧するのが望ましい。500mmHg以上の脱気圧力があれば、通常、押出成形品にモノマー臭が残らない。常圧(1気圧)からの減圧の程度が500mmHg未満の場合、脱気力が弱いので押出成形品にモノマー臭が残ってしまうことが多い。

【0029】ホッパー(1)より投入された熱可塑性樹脂組成物は、シリンダー(2)内でスクリュー(3)によって混練され、シリンダー(2)上に設けられた脱気孔穴(5)

で脱気される。その後、賦形金型(7)で形状が決められ、連結された冷却金型(8)で冷却固化され、例えば、図示する如く板状の成形品(10)が得られる。

【0030】冷却金型(8)の冷却温度は、押出量にもよるが、75~95℃とすることが好ましい。75℃より低い場合には、熱可塑性樹脂組成物が冷却金型(8)内で固まってしまう押出不能となる場合がある。95℃より高い場合には、冷却不良となり、成形品の形状が定まらない場合がある。 $\alpha\beta$ 不飽和カルボン酸系モノマーは、充填材を高充填するために必要であり、各ホッパーから投入された材料は、二軸同方向押出機内をスクリュウで混練され、シリンダー途中にある脱気孔より吸引することにより、モノマー臭が残っていない成形体を比較的生産性良く簡便に得ることが出来、従って、例えば木粉の様に安価な充填材を用いて安価に得られたるこの成形体の用途範囲も広がった。

【0031】

【実施例】以下において、単に部とあるのは重量部を表す。

(実施例1)図1に示した装置を用いて以下の条件で押出し成形を行った。熱可塑性樹脂として、メタクリル酸メチルポリマー(住友化学社製、スミベック)100部、充填材として水酸化アルミニウム(住友化学社製、CW308)400部、 $\alpha\beta$ 不飽和カルボン酸系モノマーとして、メタクリル酸シクロヘキシル20部、重合開始剤として、クメンハイドロパーオキサイド(10時間半減期温度159℃)0.1部、及び滑材として、ステアリン酸亜鉛(堺化学製SZ2000)20部を軽く混合して熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0032】この熱可塑性樹脂組成物をホッパー(1)より、シリンダー長 L_1 が1850mm、スクリュウ径が44mmの二軸同方向回転型ベント式押出機(4)に投入した。ベント式押出機(4)のシリンダーに設けられた脱気孔(5)の位置は、 $L/D=2.7$ となる位置、即ち、ホッパー(1)側から約1190mmの位置であった。押出温度180℃の条件下、常圧(1気圧)より500mmHg減圧して、冷却金型(8)の温度を90℃として、幅150mmの板状体を得た。残存モノマー量を測定したところ0%であり、モノマー臭は感じなかった。又、得られた板状体の表面性状は良好であった。

【0033】(実施例2)常圧(1気圧)より700mmHg減圧したこと以外は、実施例1と同様に成形し

て、板状体を得て、評価した。残存モノマー量は0%であり、モノマー臭は感じなかった。又、得られた板状体の表面性状は良好であった。

【0034】(実施例3)充填材として水酸化アルミニウム400部の代わりに、木粉(渡辺ケミカル社、45メッシュ品)400部を用いたこと以外は、実施例1と同様に成形して、板状体を得て、評価した。残存モノマー量は0%であり、モノマー臭は感じなかった。又、得られた板状体の表面性状は良好であった。

【0035】(比較例1)常圧下で成形したこと以外は、実施例1とにして、板状体を得て、評価した。残存モノマー量は43%であり、かなりのモノマー臭があった。

〔残存モノマー量の測定〕尚、上記実施例、比較例において得られた成形体中の α 、 β 不飽和カルボン酸モノマーの残存量(割合)は、残存モノマー重量及び用いたモノマー重量をを測定し、(残存モノマー重量/用いたモノマー重量) $\times 100$ (%)として算出した。

〔発明の効果〕請求項1に記載の発明に係る熱可塑性樹脂押出成形体の製造方法では、熱可塑性樹脂樹脂及び充填材を含む組成に、 α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマー及び重合開始剤が配合されているので、押出成形に用いた場合、 α 、 β 不飽和カルボン酸系モノマーの作用により充填材を高充填することができ、かつ押出しプロセスの後段においては、該モノマーが重合硬化して高分子となるため、表面性状が良好であり、かつ賦形された形状を維持した所望の形状通りの成形品を確実に得ることが可能となると共に、押出方向の中央部分に脱気孔を有するベント式押出機によって脱気しつつ押出成形するので、モノマー臭を殆ど残さずに熱可塑性樹脂押出成形体を提供することができる。また、請求項2に記載の発明では、上記に加えて、例えば木粉の様に安価な木質系充填材を用いて高充填することにより、上記熱可塑性樹脂押出成形体を安価に提供することができる。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕本発明方法に用いて好適な押出装置の概略側面図である。

〔符号の説明〕

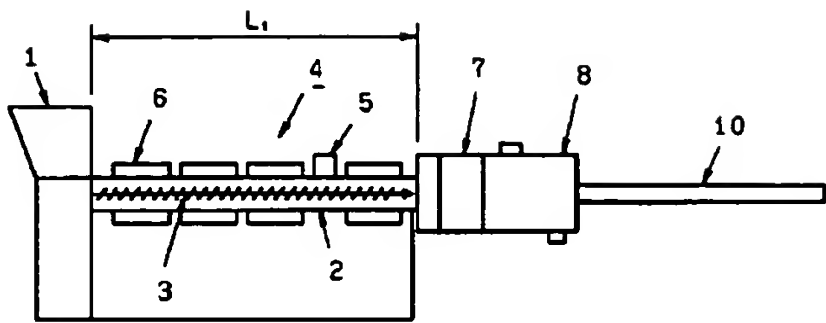
2・・・シリンダー

4・・・二軸同方向回転型ベント式押出機

5・・・脱気孔

L_1 ・・・シリンダー長

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 J 5/00	C E Y
// B 2 9 K 33:00			
101:12			
105:16			
201:00			
B 2 9 L 7:00			
C 0 8 L 33:00			

F ターム (参考) 4F071 AA02 AA73 AC10 AE06 AE17
BB06
4F207 AA04 AA11 AA20L AA21
AB11 AG01 KA01 KA06 KA17
KF02 KK13 KL41 KL84
4J011 PA07 PA09 PA13 PA14 PA15
PA60 PA63 PB22 PB40 PC02
PC08 PC15